



TITLE:

# 酸化防止剤に関する研究( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

三好, 宏

---

CITATION:

三好, 宏. 酸化防止剤に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-09-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213209>

RIGHT:

氏 名	三 好 宏 み よし ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 174 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	酸 化 防 止 剤 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査)  
教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は酸化防止剤に関する研究結果をまとめたものであり9章よりなる。

第1章は酸化防止剤のこれまでの多くの研究を概括し，研究方法と理論について紹介し，本研究の意義及び目的を明らかにしたものである。

第2章においては自動酸化の測定装置を検討し，ワールブルグ検圧計の自動化を行なっている。ワールブルグ検圧計は一度に多数の試料を扱い得る利点があるが，読みとりのさい，停止させなければならないので，つききりで監視する必要がある。この欠点を改良するため，マノメーター内部液に水銀を用い，ニクロム線を張り，水銀レベルの変化を抵抗に表わし，自記記録せしめた。この工夫により連続運転が可能となり酸素吸収の測定を非常に能率化し得ている。

第3章はポリエチレン（高压法）に対する種々の酸化防止剤の検討結果を述べたものである。ゴムに有効なフェニル— $\alpha$ —ナフチルアミン，フェニル— $\beta$ —ナフチルアミン，2,6—ジ— $t$ —ブチル— $p$ —クレゾール，ビスフェノールA，スチレン化フェノール，ジ— $t$ —ブチルヒドロキノン等は効果なく，かえってポリエチレンの酸化を促進する。効果のあることが判ったのは， $p$ —フェニレンジアミン系，ジヒドロキシジフェニルメタン系，ジヒドロキシジフェニルスルフィド系，カテコール系の酸化防止剤であった。このうち特に効果の大きいのはカテコール系であり，NDGA (Nordihydroguaiaretic acid)，BDB (Bis-dihydroxy-benzylbenzene) 両者とも著効を認めている。

第4章では，立体規則性重合触媒を用いて作られたポリプロピレン (Moplen A/2, Montecatini 製) の酸化防止剤を検討した。ポリエチレンに対して用いた酸化防止剤を同様に検討を行なったが，アルドール— $\alpha$ —ナフチルアミンおよび N,N'—ジ— $\beta$ —ナフチル— $p$ —フェニレンジアミンのみがかなりの効果を示すが，カテコール系のみならず，他の酸化防止剤は全く効果が認められなかった。ポリエチレンおよびポリプロピレン両者の相違はポリプロピレンにおいては初期の製品を用いたため精製によっても残存触媒を除去することができず，金属キレート化合物を作り易いカテコール系は効果が減殺されるものと考えてい

る。第3章および第4章の研究により、特に高分子化合物に使用する酸化防止剤は従来の酸化防止剤の中でも特定の化学構造に限られること、更に基質の相違によりかなりの選択性があることがみられる。

第5章においては4-置換-2,6-キシレノールについて紫外吸収、赤外吸収、酸化還元電位、クメン中自動酸化の誘導期等の測定値から、酸化防止効果の化学構造的な推定を試みた。誘導期とこれらの値ならびにハメットの $\sigma$ 値との間に関連が見出された所から、誘導期の測定によらずとも、簡単に測定可能な紫外吸収や赤外吸収等からある程度酸化防止剤の効果を推定しうることを示している。

第6章は自動酸化において生ずる活性ラジカルと酸化防止剤との錯体形成を水素結合形成能から論じたものである。一般にラジカルの $\pi$ 錯体形成の可能性は動力学的ならびにESRによる研究などから推定されている。著者はESRによりラジカルと酸化防止剤との $\pi$ 錯体形成について検討したが有意性のあるデータが得られなかった。そこで、二次的手段として、ラジカルと同様親電子性を有するプロトン供与体(フェノール)と酸化防止剤(芳香族イオウ化合物)との水素結合錯体形成について研究した結果、錯体生成のしやすさは芳香環の置換基の電子供与性が大なほど大となり、逆に電子吸引力が大なほど小となる。しかも水素結合はイオウ原子と芳香環に別々に形成されるが、置換チオフェノールの誘導期は芳香環よりもイオウ原子に対する水素結合生成の $-\Delta F(S)$ により大きく支配されるところから、イオウ原子との相互作用が重要なことを指摘している。

また、置換チオフェノールのイオウ原子および芳香環に対する水素結合生成の自由エネルギー変化、 $-\Delta F(T)$ 、と誘導期との間にはほぼ比例関係が認められることから、酸化防止効果の一つの尺度として、 $-\Delta F(T)$ を用いることを示唆している。さらに、ラジカルと酸化防止剤との間に動力学的に錯体生成が示されている芳香族アミンについても上の関係が成立することを明らかにしている。

第7章はチオフェノール類のパラフィン中での自動酸化の挙動を研究したものである。その結果、無置換ならびに電子供与性置換基を有するチオフェノールはジスルフィドを与えるが、電子吸引力性置換基を有するチオフェノールはジスルフィドのほかにスルフィン酸を与えることを明らかにしている。また、スルフィン酸単独でも酸化防止効果が大であるが、電子吸引基を有するチオフェノールは相当するスルフィン酸よりかなり長い誘導期を与えることから、電子吸引基をもつチオフェノールの酸化防止は非常に複雑であると考えている。

第8章は酸化防止効果の大であったスルフィン酸についての酸化分解による生成物の検討結果を述べたものである。スルフィン酸を窒素中で加熱すると通常の不均化反応が起るが、酸素中ではジスルフィド、ジスルホン、ベンゼンスルホン酸などを生ずる。また、窒素中過酸化ベンゾイルの存在下で加熱すると、チオールスルホネート、ジスルホン、ベンゼンスルホン酸およびスルフィニルスルホンの異性体が見出されることを見出している。また、これらの研究から、スルフィン酸の酸化分解は雰囲気のほか溶媒によりかなり影響されることを見出している。

第9章は本論文における酸化防止剤の研究を総括し、今後の研究の方向に関して著者の見解を与えたものである。

## 論文審査の結果の要旨

各種素材の自動酸化による劣化、変質、着色等を防止するため、効果的酸化防止剤開発の必要性が最近ますます大となってきた。

酸化防止剤に関する従来の研究は動力学的あるいは理論的に得られたラジカル反応性を誘導期と関係づけるものが多かった。これに対して、著者は酸化防止剤の分子構造ならびにそれに由来する物性と酸化防止効果との関係を検討し、また、有機化学的方法により酸化生成物の検討を行なったものである。

本研究によって得られた主要な成果は次のようである。

(1) 酸化防止効果を評価する上に必要な自動酸化系の酸素吸収を自動的に測定、記録することに成功し、その結果、酸素吸収の測定を非常に能率よく行なうことが可能になった。

(2) ポリエチレンおよびポリプロピレンに対する高温酸化防止剤につき詳細な研究を行なった結果、ポリエチレンに対してはカテコール系の NDGA (Nordihydroguaiaretic acid) および BDB (Bis-hydroxybenzylbenzene) が顕著な効果のあることを、また、ポリプロピレンに対してはアルドール- $\alpha$ -ナフチルアミンおよび N, N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミンがかなり効果のあることを明らかにしている。また、同一酸化防止剤であっても、ポリエチレンとポリプロピレンに対して酸化防止効果が顕著に相異なる場合があることを見出し、その原因について考察している。

(3) 酸化防止剤として一般的な立体障害フェノールとして、4-置換-2,6-キシレノールを選び、その紫外吸収スペクトル (最大吸収波数、分子吸光係数)、赤外吸収スペクトル (水酸基の基準伸縮振動)、酸化還元電位等とクメン中の誘導期との対応関係から、4-置換-2,6-キシレノールの誘導期は置換基の電子供与性の大きなほど大となることを明らかにすると共に、誘導期の代りに、簡単に測定可能な紫外吸収や赤外吸収により4-置換-2,6-キシレノールの酸化防止効果を推定しうることを示している。

(4) 典型的な酸化防止剤である芳香族スルフィド、ならびにチオフェノール類と自動酸化系に生ずる活性ラジカルとの錯体生成に関する知見をうるため、ESR 研究を行なったが、有意義なデータが得られないので、二次的手段としてラジカルと同様、親電子性を有するプロトン供与体 (フェノール) と上記酸化防止剤との水素結合形成につき赤外吸収法により研究した結果、錯体生成の平衡定数は芳香環の置換基の電子供与性が大なるほど大となり、逆に電子吸引性が大なるほど小となることを明らかにしている。このさい、水素結合はイオウ原子と芳香環に別々に形成されるが、チオフェノール類の誘導期は芳香環よりもイオウ原子に対する水素結合生成の自由エネルギー変化により大きく支配されることから、イオウ原子との相互作用が重要であることを指摘している。

また、チオフェノール類に対する水素結合生成の自由エネルギー変化、 $-\Delta F(T)$ 、と誘導期がほぼ比例関係にあることから、酸化防止効果を評価する一つの尺度として $-\Delta F(T)$ を用いることを提案している。さらに、動力学的にラジカルとの間に錯体生成が示されている芳香族アミンについてもこの関係が成立することを示している。

(5) 置換チオフェノールのパラフィン中での自動酸化挙動を研究した結果、無置換および電子供与基を有するチオフェノールはジスルフィドを与えるが、電子吸引基を有するチオフェノールはジスルフィドの

ほかに、スルフィン酸を生成することを明らかにしている。しかも、スルフィン酸自身でも酸化防止効果が大であるが、電子吸引基を有するチオフェノールは相当するスルフィン酸よりさらに効果的であることから、電子吸引基を有するチオフェノールによる酸化防止は複雑であって、自動酸化系に生成するスルフィン酸以外の化合物も優れた酸化防止効果を有するものと考えている。

(6) 著者が流動パラフィン自動酸化の優れた酸化防止剤として見出したスルフィン酸の酸化分解生成物を有機化学的に検討した結果、窒素中での加熱では通常の不均化反応が起るのに反し、酸素中では、ジスルフィド、ジスルホン、スルホン酸が、窒素中過酸化ベンゾイル存在下の加熱では、チオールスルホネート、ジスルホン、スルホン酸およびスルフィニルスルホンが生成することを見出し、スルフィン酸による酸化防止機構の解明に手がかりを与えている。

以上を要するに、本論文は高分子ならびに低分子炭化水素用酸化防止剤に関し、有機化学的ならびに分光学的研究を行ない、優れた酸化防止剤を見出すと共に、酸化防止上多くの新知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。